

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239753

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C22B 3/26

C22B 61/00

(21)Application number : 11-040972

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1999

(72)Inventor : ASANO SATOSHI

TERAO KAORU

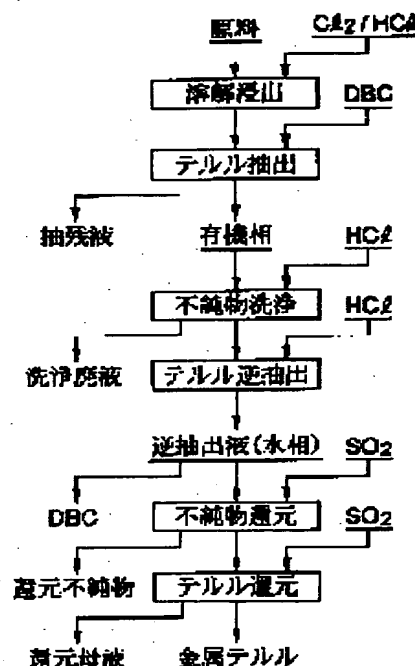
KUROKAWA YUJI

(54) METHOD FOR SEPARATING AND PURIFYING TELLURIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preventing inferior phase separation at co-extraction of impurity elements and back-extraction and recovering high grade metal tellurium by a simplified method using a solvent extraction process, from a tellurium-containing aqueous solution after use for treating copper electrolysis slime or the like.

SOLUTION: Dibutyl carbitol is mixed with an aqueous solution which contains tellurium (IV) ions and (5 to 9) mol/l of chloride ions and in which ≥ 3 mol/l of chloride ions, among the chloride ions, are in the form of hydrochloric acid, by which tellurium is selectively extracted. Subsequently, hydrochloric acid in an amount of (1.5 to 4) mol/l is mixed with an organic phase after the tellurium extraction, by which tellurium is back-extracted into aqueous phase. Then, a reducing agent such as sulfur dioxide is added to the aqueous solution after the back-extraction and reduction is effected to 280-300 mV to separate and recover metal tellurium.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239753

(P2000-239753A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 2 B 3/26

61/00

識別記号

F I

C 2 2 B 3/00

61/00

テマコード*(参考)

J 4 K 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-40972

(22) 出願日

平成11年2月19日(1999.2.19)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 浅野 聡

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱

山株式会社新居浜研究所内

(72) 発明者 寺尾 薫

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱

山株式会社新居浜研究所内

(74) 代理人 100083910

弁理士 山本 正緒

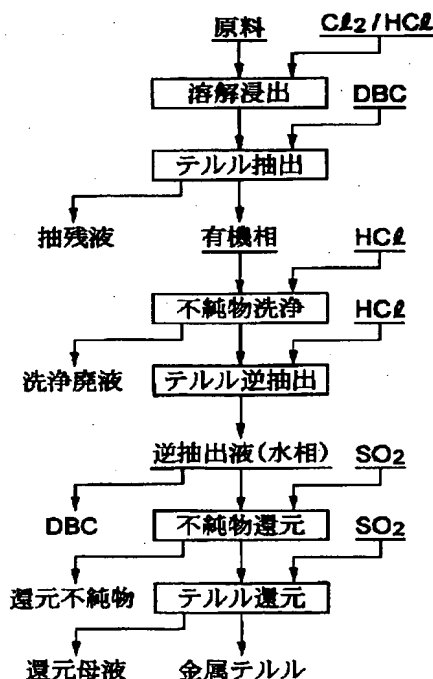
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テルルの分離精製方法

(57) 【要約】

【課題】 銅電解スライム等を処理したテルルを含有する水溶液から、溶媒抽出法を用いた簡単な方法により、不純物元素の共抽出及び逆抽出時の相分離不良を防止して、高品位の金属テルルを回収する方法を提供する。

【解決手段】 テルル(IV)イオンと、5~9mol/lの塩化物イオンを含み、該塩化物イオンのうち3mol/l以上が塩酸の形態である水溶液に、ジブチルカルビトールを混合してテルルを選択的に抽出する。テルルを抽出した有機相に1.5~4mol/lの塩酸を混合し、テルルを水相に逆抽出する。逆抽出した水溶液に二酸化硫黄のような還元剤を加え、280~300mVまで還元して金属テルルを分離回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 テルル(IV)イオンと、 $5\sim 9\text{mol/l}$ の塩化物イオンを含み、該塩化物イオンのうち 3mol/l 以上が塩酸の形態である水溶液に、抽出剤としてジブチルカルビトールを混合し、テルルを選択的に抽出することを特徴とするテルルの分離精製方法。

【請求項2】 テルルを抽出した有機相を $5\sim 9\text{mol/l}$ の塩酸で洗浄することにより、金属不純物を水相に分離することを特徴とする、請求項1に記載のテルルの分離精製方法。

【請求項3】 テルルを抽出した有機相に $1.5\sim 4\text{mol/l}$ の塩酸を混合し、テルルを水相に逆抽出することを特徴とする、請求項1又は2に記載のテルルの分離精製方法。

【請求項4】 上記有機相から逆抽出したテルルを含む水溶液に還元剤を加え、テルルを還元することにより金属テルルを分離回収することを特徴とする、請求項3に記載のテルルの分離精製方法。

【請求項5】 還元剤として二酸化硫黄を使用することを特徴とする、請求項4に記載のテルルの分離精製方法。

【請求項6】 逆抽出液を銀塩化銀電極に対し $370\sim 420\text{mV}$ の電位まで還元し、生成した沈澱を分離した母液を $280\sim 300\text{mV}$ まで再度還元することにより、金属テルルを回収することを特徴とする、請求項4又は5に記載のテルルの分離精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅電解スライム等のテルル含有物から、テルルを分離して、高純度の金属テルルに精製して回収する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 テルル(Te)の最も代表的な原料は銅電解スライムであり、これを原料にして種々の方法でテルルが回収されている。その中でも、既に工業的に実用化されている代表的な方法としては、以下に述べるアルカリ浸出法と溶媒抽出法の2つの方法が知られている。

【0003】 上記のアルカリ浸出法は、“U.S. Bur. Mines Inform. Circ.”、No. 8569 (1973)、及び「日本鉱業会秋季大会予稿集J-11」、(1984)、41~43頁等に記載されているように、アノードスライムか又はそれを処理して得たテルル含有物を、酸化雰囲気下でアルカリ水溶液又は熔融アルカリで処理し、テルルを水に可溶性の亜テルル酸ナトリウムとして浸出した後、この浸出液を沈澱法により精製し、更に還元や電解等により金属テルルとする方法である。

【0004】 また、上記溶媒抽出法は、“Tsvetn. Metal”、No. 7 (1965)、p 74、“Tsvetn. Metal. No. 27 (196

7)、p 22等に記載されているように、テルル含有物を硫酸、塩酸、塩素などで溶解し、溶媒抽出法で精製した後、トリオクチルアミンのような還元剤により還元して金属テルルを得る方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記したテルルの回収方法のうち、アルカリ浸出方法では、原料中の全てのテルルを4価まで完全に酸化することが困難なため、テルルの浸出率が低いうえ、アルカリとしてナトリウム化合物を使用した場合には、工程中で一部のテルルが難溶性のテルル酸ナトリウムとなって沈澱し、回収率が更に低下するという欠点があった。例えば、銅電解スライムを乾式的にアルカリ溶解し、この処理物を水酸化ナトリウムで浸出した場合の浸出率は65%前後に過ぎなかった。

【0006】 しかも、アルカリ浸出法での浸出液中にはアルカリに可溶な種々の不純物が存在しているため、テルルを効率よく精製するためには、亜テルル酸の沈澱の再溶解や再沈澱、部分的な硫化など、種々の固液分離作業を繰り返す必要があり、従ってまた消費される薬品の使用量も多くなるため、効率的にも経済的にも優れた方法とは言えなかった。

【0007】 一方、近年開発された溶媒抽出法は、抽出剤としてトリオクチルアミン、トリブチルフォスフェイト、又は第四アンモニウム塩を用い、塩化物水溶液からテルルを選択的に抽出する方法であって、通常の沈澱法では完全な分離が困難なセレンとの分離が可能であり、且つ連続的にテルルの分離、回収、精製ができるという特徴がある。

【0008】 しかしながら、酸溶解や塩素浸出など酸性で溶出されたテルルを溶媒抽出法で精製する場合、セレン及びアルカリ金属など若干の元素からの分離は可能であるものの、トリオクチルアミン、トリブチルフォスフェイト、第四アンモニウム塩といった抽出剤では、その他の重金属類、特に白金族元素の共抽出率が大きくなるため、逆抽出液を還元して最終的に回収される金属テルルの不純物品位が高くなり、また金属テルルへの混入により白金族元素の損失も大きいという欠点があった。

【0009】 また、これら従来の抽出剤では、テルルが有機相から逆抽出されにくいため、水酸化アルカリか又は中性の塩化アンモニウム水溶液を使用して逆抽出する必要があった。しかし、その場合には、水酸化アルカリを用いると、共抽出された不純物が沈澱してクラッドになり、また塩化アンモニウム水溶液では、テルル自体が難溶性の塩基性塩となって沈澱するため、いずれの場合も相分離が不良になるという問題があった。

【0010】 しかも、テルル回収の原料である銅電解スライムは、通常の場合不純物のレベルが大きく変動するため、抽出時の精製負荷が変動し、それに伴って逆抽出液及び回収される金属テルルの不純物レベルが変動する

恐れがあるが、これらの変動に確実に対応する方法がなかった。

【0011】本発明は、このような従来の事情に鑑み、銅電解スライム等の原料を処理して得られたテルルを含有する水溶液から溶媒抽出法によりテルルを分離する際に、白金族元素を含む種々の不純物の共抽出を防止し、また逆抽出時に不純物あるいはテルル化合物の沈澱による相分離不良を引き起こすことなく、且つ原料不純物レベルの変動にも対応可能であって、不純物の少ない高品位の金属テルルを精製して回収する方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供するテルルの分離精製方法は、テルル(IV)イオンと、5~9mol/lの塩化物イオンを含み、該塩化物イオンのうち3mol/l以上が塩酸の形態である水溶液に、抽出剤としてジブチルカルビトールを混合し、テルルを選択的に抽出することを特徴とする。

【0013】この本発明のテルルの分離精製方法において、上記のごとくテルルを抽出した有機相を5~9mol/lの塩酸で洗浄することにより、金属不純物を水相に分離することが望ましい。また、テルルを抽出した有機相又はこれを上記のごとく塩酸で洗浄した有機相には1.5~4mol/lの塩酸を混合し、テルルを水相に逆抽出する。

【0014】また、本発明のテルルの分離精製方法では、上記の逆抽出したテルルを含む水溶液に還元剤を加え、テルルを還元することにより金属テルルを分離回収することを特徴とする。使用する還元剤としては、二酸化硫黄が好ましい。この還元の際に、好ましくは、逆抽出液を銀塩化銀電極に対し370~420mVの電位まで還元し、生成した沈澱を分離した母液を280~300mVまで再度還元することにより、金属テルルを回収する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明では、テルルの分離方法として、従来と同様の溶媒抽出法を用いるが、抽出剤としてジブチルカルビトールを使用する。抽出剤としてエーテル系の中性抽出剤であるジブチルカルビトールを用いることにより、テルルと共抽出されやすい白金族元素などの不純物の共存下でも、これら不純物の大部分が水相に分配されるため、有機相にテルルを選択的に抽出することができる。

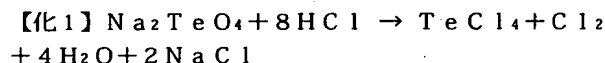
【0016】しかも、ジブチルカルビトールでテルルを抽出することにより、有機相に抽出されたテルルは塩酸濃度が低下すると水相中に分配しやすくなるため、この性質を利用してテルルを不純物から分離精製する。また、共存する不純物元素が元素単体まで還元される電位がテルルと異なることを利用して、電位を制御した還元

により不純物の少ない高品質のテルルを回収することができる。

【0017】本発明方法について、図1に示すフローチャートに従って、各工程ごとに詳しく説明する。まず最初に、原料の溶解浸出工程において、テルルを含有する銅電解スライム等の原料を、塩酸、硫酸、硝酸など種々の強酸を用いて溶解する。原料が硫化物、セレン化物、テルル化物など酸に直接溶解しにくい化合物を含む場合には、塩素などの酸化剤を併用して浸出する必要がある。尚、使用する酸の種類としては、テルル塩の溶解度、加水分解のしやすさ、塩の親油性等の点から、ハロゲン化水素酸が最も望ましく、その中でも入手の容易さを配慮すると塩酸が最も適している。

【0018】次の抽出工程において、ジブチルカルビトールで抽出可能なテルルの価数は4価である。原料がアルカリ処理されている場合や、塩化物溶解時の遊離塩酸濃度が非常に低い場合には、一部のテルルが6価のイオンで存在する可能性があるが、フッ化水素酸以外のハロゲン化水素酸中で加熱すれば、容易に全量を4価に還元することができる。塩酸共存下でのテルル(VI)イオンのテルル(IV)イオンへの還元反応の一例を、下記化学式1に示す。

【0019】



【0020】また、メタル状のテルルやセレン等を含む混合物を塩素浸出する場合、反応中に塩酸が生成するため、浸出時のスラリー濃度の調整により全量のテルルを4価で得ることができる。更に、溶解浸出工程の終了後、還元剤を少量添加するか、原料中に金属、硫化物、セレン化物、テルル化物等の還元性物質が存在する場合には、その原料を浸出液に少量添加することによって、テルルを確実に4価にすることができる。尚、抽出液中のテルルの価数は酸化還元電位によって知ることが可能であり、液の電位が銀/塩化銀電極に対して800mV以下であれば、テルルの全量が4価として存在している。

【0021】本発明のテルルの抽出工程において、抽出剤としてジブチルカルビトールを使用する理由は以下のとおりである。即ち、塩酸性溶液中でのテルルの形態は、クロロ錯塩イオンか又は塩化テルル分子として存在しているものと考えられている。前者については従来から用いられているトリオクチルアミンのような陰イオン交換型の抽出剤で、後者については中性抽出剤でそれぞれ抽出可能であるが、実際には水相中のテルルの形態は両者の間で自由に互換し得るため、いずれの抽出剤を使用しても定量的な抽出は可能である。

【0022】しかし、他の元素との分離性に関しては、陰イオン交換型の抽出剤では、塩酸中で陰イオンを形成する大部分のイオンが共抽出されるうえ、有機相中で形

成されるテルルの塩が多くの場合非常に安定であって、逆抽出のために分解することが困難である。これに対して中性抽出剤では、テルルと共に抽出されやすい白金族元素などの不純物の大部分が水相に分配され、有機相に選択的にテルルを抽出することができると共に、抽出されたテルルは塩酸濃度を低下させるだけで水相中に逆抽出することができる。

【0023】更に、中性抽出剤の中でも、炭素、水素、酸素以外の元素を含む化合物、例えば磷酸アルキルやその類似化合物は抽出種の溶媒と能力が強く、有機相でポリマーを形成し、アミン程ではないが逆抽出困難な場合がある。従って、このような問題のない、抽出種の溶媒とサイトの塩基性が低い炭素、水素、酸素のみからなる中性抽出剤が好ましい。また、炭素、水素、酸素のみからなる中性抽出剤を比較した場合、分子量が小さい化合物ほど水溶性、引火性、臭気が増大するため、分子量が数百程度のエーテル、エステル、ケトンなどが望ましい。以上のような理由により、本発明では、高級エーテルであるジブチルカルビトールを最適抽出剤として選

定した。

【0024】本発明の抽出反応は、水溶液の塩酸濃度及び塩化物イオン濃度の増大に従って促進される。塩酸以外の塩化物が殆ど存在しない場合には、相比 $O/A=1/1$ の条件で、塩酸濃度 3mol/l でテルル抽出率が78%、塩酸濃度 5mol/l でテルル抽出率が90%である。しかしながら、塩酸濃度が 9.5mol/l 以上では、有機相と水相の相互溶解性が著しく増大し、抽出操作そのものが困難になる。従って、水溶液の塩酸濃度としては $3\sim 9.5\text{mol/l}$ が好ましく、 $5\sim 9\text{mol/l}$ の範囲が更に好ましい。

【0025】実際には、銅電解スライム等を溶解浸出して得た水溶液には塩酸以外の塩化物イオンが存在し、且つ塩酸以外の塩化物イオン濃度の存在によってテルルの抽出率は増大する。同じ抽出率を得る場合、共存する塩化物イオン濃度が高いほど塩酸濃度を低くすることができる。しかしながら、全塩化物イオン濃度が飽和濃度まで、即ち最大 9mol/l 程度まで上昇しても、その中に占める塩酸濃度が 3mol/l を下回ると、多段でもテルルの定量的な抽出は困難になる。一方、塩酸濃度を 3mol/l に固定した場合、テルルをほぼ定量的に抽出可能な全塩化物イオン濃度は $5\sim 9\text{mol/l}$ である。

【0026】以上の理由から、本発明の抽出工程においては、水溶液の塩酸濃度を 3mol/l 以上、全塩化物イオン濃度を $5\sim 9\text{mol/l}$ とする。これ以下の塩酸濃度及び塩化物イオン濃度であっても、原理的には抽出可能であるが、抽出段数が多く必要とあり、経済的な実施は困難である。実用的には、相比 $O/A=1/1$ 及び抽出段数3段程度の条件で、95%以上のテルルを抽出することが好ましいが、そのためには塩酸濃度 5mol

$l/1$ 以上、全塩化物濃度 $8\sim 9\text{mol/l}$ であることが特に望ましい。

【0027】抽出時の相比は、有機相のテルル抽出可能量を配慮して決める必要がある。有機相へのテルルの負荷量は、塩酸濃度や塩化物イオン濃度により左右されるが、最適条件下で最大約 85g/l まで抽出可能である。

【0028】上記のごとく有機相中に抽出されたテルルは有機相から水相に逆抽出するが、有機相にはテルルと共に抽出された白金族元素等の不純物が含まれるので、逆抽出工程の前に、塩酸で洗浄することにより不純物を選択的に水相に分離することが好ましい。この不純物洗浄工程においては、テルルの水相への逆抽出を防止するために、抽出時の水溶液とほぼ同様の濃度の塩酸か、テルルの精製に影響を及ぼさない程度の塩化物と塩酸の混合物の使用が望ましい。一般に、塩化物の中では単位モル当たりの価格は塩酸が最も安価であるから、塩酸単独の水溶液を使用するのが最も有利である。その場合の塩酸濃度としては、テルルの逆抽出が起こらず、且つ塩酸とテルルの相互溶解が起こらないように、 $5\sim 9\text{mol/l}$ の濃度範囲が好ましい。

【0029】次に、有機相からのテルルの逆抽出工程では、水相中の塩化物イオン濃度及び塩酸濃度をテルルの抽出可能なレベル以下にする必要があり、このため 4mol/l 以下の濃度の塩酸を使用する。ただし、塩酸濃度が 1.5mol/l 未満まで低下すると、テルルが加水分解して塩基性塩が沈殿する恐れがあるため、塩酸濃度は 1.5mol/l 以上の濃度にする必要がある。尚、特に好ましい塩酸濃度は、 $2.5\sim 3.0\text{mol/l}$ である。また、テルル以上に加水分解しやすい不純物、例えばアンチモン等が多く共存する場合には、逆抽出液中に塩酸以外の塩化物を 0.3mol/l 程度添加することでクロロ錯化を促進させ、加水分解による沈殿生成を防止することが可能である。

【0030】上記の逆抽出工程により、テルルに随伴する不純物元素の大部分は分離可能であるが、依然として逆抽出液中にはテルルと共に少量の不純物が存在している。これらの不純物のうち、テルルよりも還元されやすい金及びセレン等の不純物元素は、逆抽出液を弱く還元する不純物還元工程により沈殿させ、固液分離して容易に除去することができる。

【0031】 AuCl_4/Au 間、 $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}$ 間、及び TeO_2/Te 間の標準酸化還元電位は、それぞれ 1.002V 、 0.740V 、及び 0.521V であるから、原理的には銀/塩化銀電極に対して $321\sim 540\text{mV}$ の還元で金及びセレン等の不純物を分離できる可能性があるが、実際の不純物還元工程では $370\sim 420\text{mV}$ の範囲が最適である。 370mV より電位が低いとテルルが不純物元素と共に還元されるのでテルルの損失を招き、逆に 420mV よりも電位が高いと不純物元

素の還元が不完全となり、最終的に回収されるテルルの品位が低下するからである。尚、液の還元電位は電解でも調整可能であるが、銅などのテルル化物を形成しやすい不純物元素が共存すると、条件によってはテルルの共還元を招くので好ましくない。

【0032】使用する還元剤としては、上記電位に調整し得る還元剤であれば制限なく使用可能であるが、終点における電位の安定性、反応速度、テルルの汚染防止、局部的な電位の低下防止、経済性などを配慮すると二酸化硫黄が最適である。還元温度は高いほど反応速度が速くなるが、加熱は必須条件ではない。また、還元電位の維持時間は、液組成、還元剤の供給速度、還元温度、核の存在の有無及び核の濃度、その他多くの要因により変動する。しかし、一般に5分以下ではセレン等の不純物元素の還元が不完全になり易く、また2時間を越えると電位調整をしていてもテルルの共沈量が10%付近まで増大するため、20～60分程度で還元すると好結果となる場合が多い。

【0033】尚、この不純物還元工程（第1段還元）において、セレン及びテルルとも4価である場合には、還元率を高めてテルルの沈澱率が高くなるほど、後のテルル還元工程（第2段還元）でテルル中へのセレンの混入を防止できる。しかし、実際にはしばしば難還元性の6価セレンが存在し、これは還元速度が遅く最後に析出するため、第1段還元の還元率を高くすると、第2段還元でのテルル中のセレン品位はむしろ低下することが多い。

【0034】上記不純物還元工程により不純物元素を沈

澱除去した母液は、次のテルル還元工程における第2段還元により、テルルのみを選択的に金属テルルとして回収することができる。即ち、母液の酸化還元電位が280～300mVとなるまで還元することにより、テルルの全量が還元されて金属テルルとして沈澱するが、共存不純物であるアンチモン、銅、ビスマス、ニッケル等より還元電位の低い重金属元素は還元されない。従って、固液分離により、高品位の金属テルルを回収することができる。

【0035】このテルル還元工程においても、還元剤としては二酸化硫黄が最適である。他の弱い還元剤も使用可能であるが、母液中にテルル化物を生成しやすい不純物が含まれる場合には共析しやすく、純度の高い金属テルルを回収することが困難となるため好ましくない。また、テルル還元工程では、特に電位制御などを行わなくても電位が上記最適値より低下することはなく、テルルのみが選択的に還元される。

【0036】

【実施例】実施例1

下記表1の各元素を含む水酸化物と塩酸及び塩化ナトリウムを用い、表1に示すように、同一の元素組成（g/l）を有し且つ塩酸及び塩化物イオン濃度（mol/l）のみが異なる2種類の原液1及び原液2を調整した。尚、表1は表1-1と表1-2に分割してあり、合わせて表1全体を表すものである（以下の表に同じ）。

【0037】

【表1-1】

試料	Cl濃度	HCl濃度	原液の組成 (g/l)					
			S b	F e	S e	T e	A s	P t
原液 1	4	2.9	2.6	10.2	2.03	6.69	1.79	17.6
原液 2	7	6.6	2.6	10.2	2.03	6.69	1.79	17.6

【表1-2】

試料	原液の組成 (g/l)						
	Pd	Rh	Au	Ir	Os	Ru	Bi
原液1	11.4	7.81	10.1	0.48	0.53	0.64	2.75
原液2	11.4	7.81	10.1	0.48	0.53	0.64	2.75

【0038】上記の各原液に、抽出剤としてジブチルカルビトールを相比O/A=1/1で10分間混合した後、得られた有機相と水相に含まれる元素の分析を行った。得られた各元素の組成（g/l）を下記表2に示し

た。

【0039】

【表2-1】

試料	水相と有機相の組成 (g/l)					
	Sb	Fe	Se	Te	As	Pt
原液1/水相	2.09	5.64	0.64	6.16	1.66	13.8
原液1/有機相	0.011	3.80	<0.005	0.010	0.047	0.069
原液2/水相	0.019	0.008	2.33	0.33	1.65	17.3
原液2/有機相	0.79	10.5	0.13	5.80	0.32	1.3

【表2-2】

試料	水相と有機相の組成 (g/l)						
	Pd	Rh	Au	Ir	Os	Ru	Bi

原液 1/水 相	9.85	7.35	0.041	0.53	0.30	0.41	2.61
原液 1/有機相	0.011	<0.005	9.9	<0.005	0.060	0.039	<0.005
原液 2/水 相	10.9	8.18	<0.005	0.54	0.40	0.53	2.91
原液 2/有機相	0.19	<0.005	10.7	0.068	0.048	0.10	0.019

【0040】この結果から、有機相へのテルルの抽出率が水溶液の塩化物イオン濃度及び塩酸濃度により大きく変動することが分かる。また、共存元素のうち白金族元素、セレン、ヒ素、ビスマスは、テルルに比べて抽出率が常に低い値を示すが、アンチモンと鉄はテルルと共抽出される。

【0041】実施例2

下記表3に示す組成 (g/l) を有し、塩化物イオン濃

原液の組成 (g/l)

Se	Te	Au	Ag	Cu	Pb	As	Bi	Sb	Fe
9.33	50.1	0.004	0.63	18.5	7.22	0.28	13.8	0.87	0.38

【0043】

度が 8.4 mol/l 及び塩酸濃度が 6.75 mol/l の原液を用意した。この原液 680 ml に、ジブチカルビトールを相比 $O/A = 1/1$ にて混合した。抽残液である水相は、更に新しいジブチルカルビトールにて2回抽出した。これら各3回の抽残液及び第1回抽出の有機相の組成 (g/l) を下記表4に示した。

【0042】

【表3】

【表4-1】

水相と有機相の組成 (g/l)

抽出試料	液量 (ml)	Se	Te	Au	Ag	Cu
1回水相	620	8.62	2.41	<0.001	0.63	20.0
2回水相	540	8.17	0.32	<0.001	0.66	20.5
3回水相	540	8.10	0.048	<0.001	0.67	20.2
1回有機相	715	0.906	37.4	<0.005	0.004	0.14

【表4-2】

水相と有機相の組成 (g/l)

抽出試料	Pb	As	Bi	Sb	Fe
1回水相	7.76	0.24	14.9	<0.005	<0.001
2回水相	7.82	0.24	15.3	<0.005	<0.001
3回水相	8.03	0.23	14.8	<0.005	<0.001
1回有機相	0.01	<0.02	0.014	0.37	0.37

【0044】表4の結果から分かるように、ジブチルカルビトールでの1回の抽出によりテルルは99.92%抽出されたが、不純物元素のうち銀、銅、ヒ素、ビスマスは殆ど抽出されず、セレンは若干抽出された。しかし、アンチモン及び鉄はテルルと共に抽出された。

【0045】次に、上記表4に示す1回抽出の有機相を、 $1.5 \sim 7.0 \text{ mol/l}$ の塩酸と相比 $O/A = 1/1$ で混合し、水相へのテルル及び不純物元素の分配を調べた。その結果、セレン、銀、銅、鉛、ヒ素、ビスマスに関しては塩酸濃度を問わず完全に水相に逆抽出されたため、テルル、アンチモン、鉄の水相への溶出濃度 (g/l) のみを下記表5に示した。尚、塩酸濃度が 1.5 mol/l の場合、僅かに加水分解物の生成が認められた。

【0046】

【表5】

塩酸濃度	Te	Sb	Fe
1.5	18.1	0.11	0.052
2.5	12.0	0.087	0.031
3.0	8.4	0.042	0.015
4.0	4.9	0.010	0.003
6.0	2.07	<0.005	<0.001
6.5	1.39	<0.005	<0.001
7.0	0.87	<0.005	<0.001

【0047】上記の結果から分かるように、相比 $O/A = 1/1$ の場合、スクラビング時の水相へのテルルの損失を10%以下に抑えるためには、 5 mol/l 以上の塩酸濃度が必要である。また、逆抽出時には、塩酸濃度が低いほど水相へのテルルの分配が多くなるが、加水分解を完全に防止するには 2.5 mol/l 以上の塩酸濃度とすることが好ましい。

【0048】尚、前記実施例1と比較して、実施例2の方が類似の条件でも全般的にテルルの有機相への分配率が高くなっているが、これは表1の原液中にテルルと共抽出される元素が高濃度で共存し、テルルの抽出を抑制したためである。

【0049】実施例3

下記表6に示す組成 (g/l) の原液を用い、ジブチルカルビトールでの抽出3段、塩酸でのスクラビング5段、抽出段の相比 $O/A = 1/2$ 、スクラビング段の相比 $O/A = 1/1$ の多段向流抽出を想定したバッチシミュレーションを実施した。尚、原液の塩酸濃度は 7.7 mol/l であり、塩化物イオン濃度は 9.3 mol/l

1である。

【0050】

原液の組成(g/l)

Se	Te	Au	Ag	Cu	Rh	Pb	As	Bi	Sb	Fe
12	92	0.027	0.52	54	0.13	6.5	0.5	32	1.9	1.1

【0051】操作方法は図2に示すとおりであり、図中の「原液」は原液50mlを、「DBC」は抽出剤であるジブチルカルビトール50mlを、及び「洗液」は7mol/lの塩酸50mlを意味し、右下へ向かう矢印は有機相の流れを、及び左下と真下へ向かう矢印は水相

の流れを示す。
【0052】また、図中の○印は10分間の混合操作を表わし、①～③は抽出の1～3段にそれぞれ対応し、

【表6】

①'～⑤'はスクラビングの1～5段にそれぞれ対応する。各段の分析試料は、①～③及び①'～⑤'の各操作後に採取した。採取した各試料の分析結果として、下記表7に各段の水相の組成(g/l)を、表8に各段の有機相の組成(g/l)を、及び表9に最終抽残液と抽出有機相への各元素の分配率(%)を示した。

【0053】

【表7】

各段の水相組成(g/l)

水相	液量(ml)	Cu	Se	Sb	Fe	Te
抽出3段	45.0	31	6.7	0.027	<0.005	0.57
抽出2段	44.0	31	7.0	0.027	<0.005	1.8
抽出1段	44.0	31	6.6	0.034	<0.005	9.4
スクラビング1段	23.0	0.79	0.69	<0.005	<0.005	5.1
スクラビング2段	24.5	0.044	0.020	0.040	<0.005	3.1
スクラビング3段	24.5	0.007	0.009	<0.005	<0.005	2.4
スクラビング4段	26.0	<0.005	0.008	<0.005	<0.005	1.8
スクラビング5段	25.5	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	1.7

【0054】

【表8】

各段の有機相組成(g/l)

有機相	液量(ml)	Cu	Se	Sb	Fe	Te
抽出3段	25.0	0.12	0.30	0.027	0.013	3.56
抽出2段	25.5	0.20	0.38	0.015	0.006	18.5
抽出1段	29.0	0.31	0.39	1.62	0.99	84.3
スクラビング1段	29.0	0.026	0.27	1.62	0.99	80.5
スクラビング2段	29.5	0.005	0.21	1.53	1.02	78.5
スクラビング3段	30.5	<0.005	0.18	1.56	0.95	76.0
スクラビング4段	31.0	<0.005	0.17	1.47	0.94	74.9
スクラビング5段	30.5	<0.005	0.16	1.55	0.96	74.4

【0055】

【表9】

最終抽残液及び抽出有機相への分配率(%)

	Cu	Se	Sb	Fe	Te
抽出3段水相	99.99	98.4	2.51	0.76	1.12
スクラビング5段有機相	0.01	1.59	97.5	99.2	98.9

【0056】この結果から、3段の抽出及び5段のスクラビングを経て、原液中の92g/lのテルルはスクラビング液で2倍に希釈された状態で0.57g/lまで低減し、有機相に98.9%抽出されていることが分かる。その一方で、主要な不純物元素である銅は99.99%、及びセレンは98.4%が水相に留まることが確認された。しかしながら、少量存在するアンチモン及び鉄は、ほぼテルルと同じ挙動を示し、テルルと共に有機相に共抽出された。

【0057】実施例4

下記表10に示す組成(g/l)を有するジブチルカル

ビトールでの抽出有機相を原液として用い、3mol/lの塩酸での逆抽出3段、相比O/A=1/2の多段向流抽出を想定したバッチシミュレーションを実施した。

【0058】

【表10】

抽出有機相の組成(g/l)

Se	Sb	Fe	Te
0.21	1.53	0.92	58.9

【0059】操作方法は図3に示すとおりであり、図中の「抽出有機」は表10のジブチルカルビトールでの抽出有機相30mlを、「3H HCl」は3mol/l

の塩酸60mlを意味し、右下へ向かう矢印は有機相の流れ及び左下へ向かう矢印は水相の流れを示す。また、○印はこれらの10分間の混合操作を表わし、①～③の混合操作は多段逆流抽出において1～3段にそれぞれ対応する。

【0060】各段の分析試料を①～③の各操作後に採取し、採取した各試料の分析結果として、下記表11に各

段の逆抽出液（水相）の組成（g/l）を、表12に各段の逆抽出後の有機相の組成（g/l）を、及び表13に最終逆抽出液と逆抽出有機相への各元素の分配（%）を示した。

【0061】

【表11】

各段の逆抽出液組成(g/l)					
逆抽出液	液量(ml)	Se	Sb	Fe	Te
逆抽出1段	33.0	0.071	0.26	0.11	26
逆抽出2段	31.7	0.034	0.17	0.32	24
逆抽出3段	30.3	0.029	0.18	0.46	10

【0062】

【表12】

各段の有機相組成(g/l)					
有機相	液量(ml)	Se	Sb	Fe	Te
逆抽出1段	14.0	0.13	1.31	1.03	54.1
逆抽出2段	13.4	0.13	1.23	1.03	27.3
逆抽出3段	13.0	0.09	0.96	0.42	5.46

【0063】

【表13】

最終逆抽出液及び抽出後有機相への分配率(%)

	Se	Sb	Fe	Te
逆抽出1段逆抽出液	67.4	40.71	39.96	92.4
逆抽出3段後有機相	32.6	59.3	60.1	7.6

【0064】このように、3段の逆抽出により92%以上のテルルを26g/lの濃度で水相に逆抽出できた。前記実施例3のごとくセレンは既にスクラビング段で分離されているため、逆抽出率としては計算上低い値であるが、実際には0.0ng/lのオーダーまで逆抽出された。この時点での逆抽出1段の逆抽出液の品位は、 $Te / (Te + Se + Sb + Fe) = 0.983$ であった。

【0065】一方、アンチモンと鉄は、逆抽出後も有機相に残留しやすかったが、最終的にテルルを抽出した後有機相を0.2mol/lの亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した結果、アンチモン、鉄、テルルともに0.005g/l未満まで、完全に逆抽出することができた。

【0066】実施例5

図4に示すような抽出装置（ミキサーセトラ）により、抽出3段、スクラビング5段、逆抽出3段による連続テルル回収試験を実施した。図4において、○を付した矩形部分が有機相と水相を混合するミキサー1であ

り、○のない長方形部分が有機相と水相を相分離するセトラ2であって、水相は実線矢印方向に及び有機相は破線矢印方向に流れる。

【0067】即ち、原液中のテルルは3段の抽出段を経てジブチルカルビトール（DBC）で抽出され、テルル品位の低下した水相は最終的に抽残液として放出される。テルルを抽出した有機相は5段のスクラビング段で塩酸により洗浄され、主要な不純物は水相に放出される。精製された有機相は3段の逆抽出段に送られ、テルルが水相に回収される。テルルを逆抽出した後の有機相は、抽出段の第3段に再度供給される。

【0068】このミキサーセトラを用い、下記表14に示す組成を有し、塩酸濃度5.3mol/l、塩化物イオン濃度8.2mol/l、銀/塩化銀電極に対する電位620mVの原液からテルルを連続的に回収した。実際の操作条件を下記表15に示した。

【0069】

【表14】

原液の組成(g/l)									
Se	Te	Au	Ag	Cu	Rh	Pb	Bi	Sb	
16.6	59.0	0.01	0.41	65.6	0.23	7.41	23.2	0.52	

【0070】

【表15】

操 作	装 入 液 量		相 比	滞留時間(分)	
	(ml/分)			ミキサー	セトラー
抽 出 段	原液:40	DBC:40	1/2	5	25
スクラビング段	7mol/l HCl:40		1/1	7.5	37.5

逆抽出段 3mol/l HCl+2%NaCl:80 1/2 5 25

【0071】上記の条件にて44時間連続運転し、回収した有機相及び水相の平均試料を分析し、各元素の分配率(%)を調査した結果を下記表16に示した。尚、逆抽出有機相に低濃度で残留した金とアンチモンは、前記実施例4と同様に亜硫酸水素ナトリウム水溶液で処理す

ることにより、0.005g/l未満まで逆抽出することができた。

【0072】

【表16】

各元素の分配率(%)

	Se	Te	Au	Ag	Cu	Rh	Pb	Bi	Sb
抽 残 液	99.7	5.1	0	100	100	100	100	100	9.6
逆抽出液	0.3	94.8	0	0	0	0	0	0	59.5
逆抽出有機相	0.0	0.1	100	0	0	0	0	0	30.9

【0073】実施例6

下記表17に示すテルル逆抽出液610mlを3分割し、それぞれ90℃に昇温し、二酸化硫黄を用いて下記表18に示す電位(銀/塩化銀電極に対する値)にて20分維持し、第1段還元を行って生成した沈澱を分離し

た。その後、濾液を最低電位(284mV)まで還元する第2段還元により、金属テルルの沈澱を得た。

【0074】

【表17】

原液の組成(g/l)

Se	Te	Au	Ag	Cu	Pb	As	Bi	Sb	Fe
0.009	33.9	<0.001	<0.001	<0.001	<0.005	<0.01	<0.005	0.162	0.322

【0075】下記表18に、第1段還元電位(mV)と共に、テルルの還元精製時の損失に相当する第1段還元沈澱中のテルル沈澱率(%)、及び第2段還元で回収された金属テルル中のセレン濃度(ppm)を示した。これらの結果より、第1段及び第2段の還元における電位を調整することにより、テルルの損失を最小にし且つ金属テルルへのセレンの混入を防止し得ることが分かる。

後、沈澱を分離した濾液を更に284mVまで第2段還元した場合、得られた金属テルルの品位(ppm)を下記表19に示した。抽出工程のみでは完全に分離できなかったセレン、アンチモン、鉄などの不純物元素も、2段の還元処理によりほぼ完全に分離された。

【0078】

【表19】

【0076】

【表18】

第1段還元 第1段還元での 第2段還元で還元した
の電位(mV) Te沈澱率(%) Te中のSe濃度(ppm)

362	92.8	57
377	0.1	12
460	0.03	142

30

【0077】また、第1段還元を377mVで実施した

金属テルルの品位(ppm)

Na	Mg	Fe	Ni	Cu	Se	Ag	Al	Si	Sb	Au	Bi
0.08	0.1	0.9	0.1	0.4	12	4.3	0.5	1.8	0.8	0.4	0.9

【0079】実施例7

前記実施例5のミキサーセトラー試験と同様にして得られた、下記表20に示す組成(g/l)を有する逆抽出液150リットルを使用して、還元によるテルルの精製と回収を実施した。

を濾過した後、濾液を90℃まで昇温し、再度攪拌しながら二酸化硫黄を吹き込んで290mVまで還元した。この第2段還元で生成した金属テルルを回収し、水洗及び乾燥した後、その組成を分析した結果を下記表21に示した。

【0080】

【0082】

【表20】

【表21】

逆抽出液の組成(g/l)

Au	Ag	Pb	Cu	Se	Sb	Te
<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.57	22.9

金属テルルの品位(ppm)

Na	Mg	Fe	Ni	Cu	Se	Ag	Sb
<1	<1	<1	<1	<5	<1	4	<1

【0081】まず、上記逆抽出液を温度90℃まで昇温した後、攪拌しながら二酸化硫黄を吹き込んで電位が390mVになるまで第1段還元を行った。生成した沈澱

【0083】前記実施例6との比較から、本実施例7では処理量の増大により還元の均一化が図られ、不純物品位はむしろ低下することが分かった。尚、逆抽出液中の

50

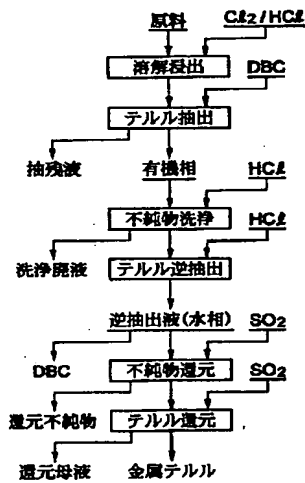
テルルのうち、3.5%が第1段還元で、残りの96.5%が第2段還元で沈殿した。最終母液中のテルルは0.01g/l未満であった。

【0084】

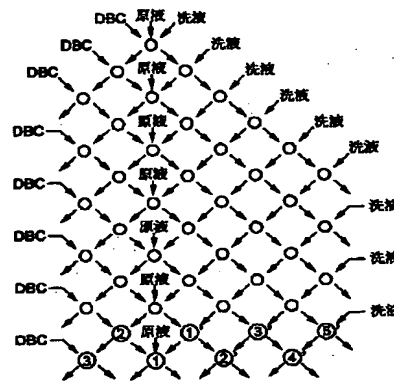
【発明の効果】本発明によれば、原料中の不純物の種類や量に拘らず、ジブチルカルビトールによりテルルを選択的に抽出分離することができ、更にこれを逆抽出及び還元して不純物の少ない高品位の金属テルルを回収することができる。しかも、連続的なテルルの分離精製が可能であるうえ、銅電解スライム等の原料に含まれる白金族元素の損失もなく、工業的メリットは大きいものである。

【図面の簡単な説明】

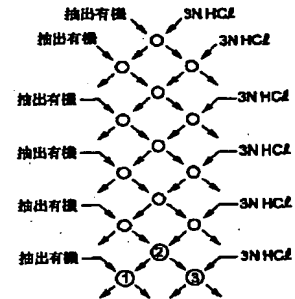
【図1】



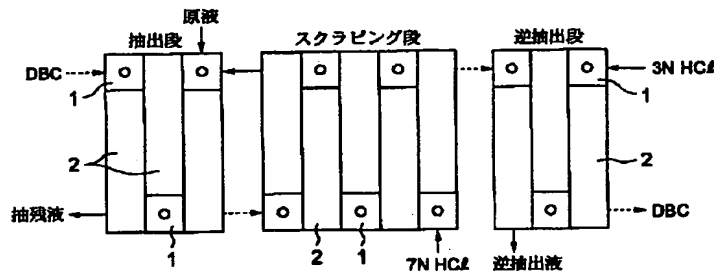
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 黒川 裕司
愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金
属鉱山株式会社別子事業所内

Fターム(参考) 4K001 AA26 BA17 CA07 DB04 DB11
DB17 DB21 DB26 HA12

【図1】本発明方法の各工程を示すフローチャートである。

【図2】実施例3での抽出3段及びスクラビング5段の多段向流抽出を想定したバッチシュミレーションの操作図である。

【図3】実施例4での逆抽出3段の多段向流抽出を想定したバッチシュミレーションの操作図である。

【図4】実施例5でのテルルの抽出精製に使用したミキサーセトラを説明するための概念図である。

【符号の説明】

- 1 ミキサー
- 2 セトラ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.